

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-288786

(43)Date of publication of application : 25.11.1988

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
C09B 23/10  
C09B 23/14  
C09B 57/00  
G11B 7/24

(21)Application number : 62-122800

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1987

(72)Inventor : MARUYAMA KATSUJI  
SATO TSUTOMU

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To contrive enhancement of stability of a product through prevention of deterioration of light resistance or deterioration on reproduction or through improvement of solubility, by providing a recording layer comprising a light- absorptive reflective coloring matter and a specified transition metal complex, on a substrate.

**CONSTITUTION:** A recording layer comprising a light-absorptive reflective coloring matter and a transition metal complex of the formula is provided on a substrate.

In the formula, R1 is H, an alkyl, halogen or substd.

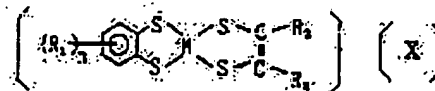
amino, n is an integer of 0W4, R2 is a substd. or

unsubstd. alkyl, alkoxy, aralkyl or aryl, M is Ni, Pd or Pt,

and X is a cation. The cation is generally preferably

quaternary ammonium or quaternary phosphonium. The

complex is preferably incorporated in the recording layer in an amount of 10W40 wt.% based on a polymethine coloring matter contained in the recording layer. The film thickness of the recording layer is preferably 100 &angst;W10 μm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-288786

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月25日

B 41 M 5/26

C 09 B 23/10

23/14

57/00

G 11 B 7/24

X-7265-2H

7921-4H

Z-7921-4H

Z-7537-4H

D-7537-4H

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭62-122800

⑰ 出 願 昭62(1987)5月20日

⑱ 発 明 者 丸 山 勝 次 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 佐 藤 勉 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

## 明 細 書

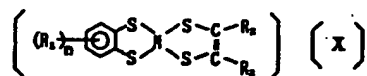
## 1. 発明の名称

光 記 録 媒 体

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に光吸収反射性色素と下記一般式で示される遷移金属錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

一般式



式中、R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、ハロゲンおよび置換アミノ基よりなる群から選らばれ、nは0~4の整数、R<sub>2</sub>は置換あるいは未置換のアルキル、アルコキシ、アラルキルおよびアリール基よりなる群から選らばれ、MはNi, Pd, Ptよりなる群から選らばれXはカチオンである。

## 3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は光ディスクメモリ装置に用いられる光記録媒体とくにレーザビームにより直接記録し反射光の変化によって情報再生を行なう方法に用いられる光記録媒体に関する。

〔従来技術〕

最近、光記録媒体における記録層として金属記録膜に代えてシアニン色素、トリアリールメタン色素、メロシアニン色素、ナフトキノロン色素、キサンテン色素、スクアリウム色素などの光吸収反射性色素からなる有機色素膜を用いることが提案されている。有機色素膜が有利である点は、融点、分解温度が低く、熱伝導率も低いので高感度、高密度化の可能性があること、膜形成が塗布という工法により可能なため量産性が高く、低コスト化が期待できることなどである。

しかしながら、上記色素を用いる場合には光に対する記録媒体の生保存性と記録後の記録保

存性および記録後の読み出し光の繰り返し照射すなわち再生光に対する保存性が十分でないという問題があった。また色素膜形成に用いられる溶媒はハロゲン化炭化水素などに限定され、膜形成過程で結晶化しやすく実用上問題があった。

#### (目的)

本発明の目的は光吸収反射性色素を用いた光記録媒体の

(1) 耐光性および再生劣化の防止

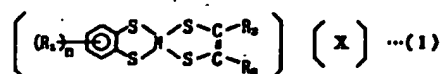
(2) 溶解性の改良にもとづく結晶化の防止な

どにより製品としての安定性を向上する点にある。

#### (構成)

本発明は、基板上に光吸収反射性色素と下記一般式で示される遷移金属錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

一般式



#### 金属錯体成分の具体例

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	O
1	-H	-CH <sub>3</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
2	-H	-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
3	-H	-CH <sub>3</sub> -⊕	Ni	後述(Ⅱ)
4	-H	-⊕	Ni	後述(Ⅱ)
5	-H	-⊕-CH <sub>3</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
6	-H	-⊕-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	Ni	後述(Ⅱ)
7	-H	$\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
8	-H	-⊕-F	Ni	後述(Ⅱ)
9	-H	-⊕-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
10	-H	-⊕-Br	Ni	後述(Ⅱ)
11	-H	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
12	4-CH <sub>3</sub>	-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
13	4-CH <sub>3</sub>	-⊕	Ni	後述(Ⅱ)

式中、R<sub>1</sub>は水素、アルキル、ハロゲンおよ

び置換アミノ基よりなる群から選ばれ、n

は0～4の整数、R<sub>2</sub>は、置換あるいは未

置換のアルキル、アルコキシ、アラルキルおよびアリール基よりなる群から選ばれ、

MはNi、Pd、Ptよりなる群から選ら

ばれXはカチオンである。

であり、前記式(1)で示される化合物の具体例としては、次のようなものをそれぞれ例示することができる。

(以下余白)

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	O
14	4-CH <sub>3</sub>	-⊕-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
15	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-⊕-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
16	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{—} \text{C} \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
17	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-⊕-Br	Ni	後述(Ⅱ)
18	3,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{—} \text{C} \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
19	6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
20	6-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-⊕-F	Ni	後述(Ⅱ)
21	3,5,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{—} \text{C} \text{—} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ni	後述(Ⅱ)
22	3,5,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-⊕-F	Ni	後述(Ⅱ)
23	3,5,6-(Br) <sub>3</sub>	-⊕-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni	後述(Ⅱ)
24	-H	-⊕-F	Pd	後述(Ⅱ)
25	-H	-⊕-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Pt	後述(Ⅱ)
26	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-⊕-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni	後述(Ⅱ)

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	O
27	3,5,6-(CA) <sub>3</sub>	$\text{---} \text{CA}$	NI	後述(v)

カチオンは一般に第4級アンモニウムや第4級ホスホニウムが好ましい。

カチオン成分の具体例

- i)  $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ,
- ii)  $\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  ,
- iii)  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ,
- iv)  $\text{P}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  ,
- v)  $\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  ,
- vi)  $\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  ,

本発明による光記録媒体の基本的層構成は基板上にポリメチン系色素と上記一般式(i)の金属錯体を含む記録層を直接設けたものであるが、必要に応じて基板と記録層との間に下引き層をあるいは記録層の上に保護層を設けることができる。また、このようにして構成された一対の記録媒体を記録層を内側にして他の基板と

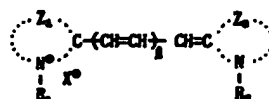
ト基、スルホアルキル基、スルホアルキル基またはアルカリ金属陽イオンと結合したスルホネートアルキル基を表わし、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は5員または6員の複素環または5員または6員の複素環を含む縮合環を形成することのできる原子団を表わし、sは1~4の整数を表わしそしてXは酸アニオンを表わす。

(以下余白)

空間を介して密封したエアースンドイッチ構造にしてもよくあるいは保護層を介して接着した密着サンドイッチ(貼合せ構造)にしてもよい。

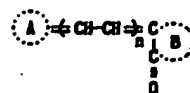
また、本発明における記録層の主成分として用いられる光吸収反射性色素とくにポリメチン系色素の例としてはシアニン色素、メロシアニン色素、クロコニウム色素およびピリリウム色素などをあげることができる。そのうちシアニン色素およびメロシアニン色素が好ましく下記的一般式で表わされる。

シアニン色素

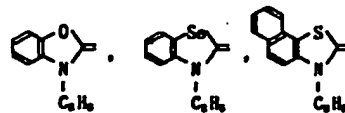
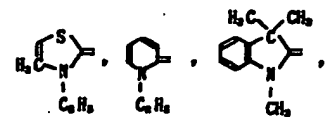


ただし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は同じかまたは異なっているとしてもよくそしてそれぞれアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アラルキル基、カルボキシアルキル基、アルカリ金属陽イオンと結合したカルボキシアルキル

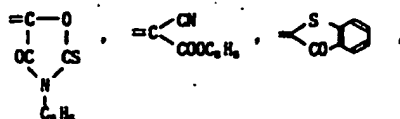
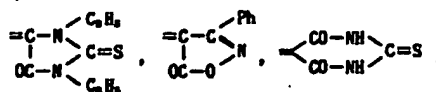
メロシアニン色素



〔式中、Aは

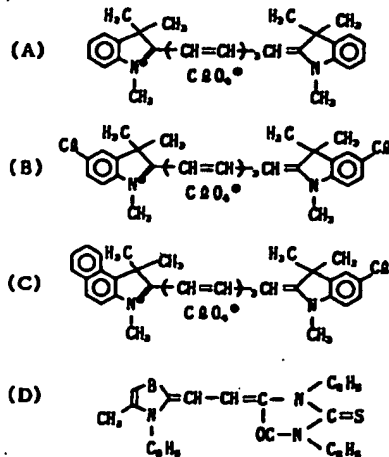


などの環を表わし、



などの環を表わしそしてnは1または2を示す。

上記色剤の代表例を以下に示すが、本発明はこれのみに限定されるものではない。



本発明における記録層はポリメチン系色剤と上記一般式(1)の金属錯体とから構成されるが、記録特性および安定性向上のため他の染料例えばフタロシアニン系、テトラヒドロコリン系、ジオキサジン系、トリフェノチアジン系、フェナンスレン系、アントラキノン(インダン

では例えばイソプロピルアルコールなどのアルコール系、メチルエチルケトンなどのケトン系、酢酸エチルなどのエステル系、メチルセロソルブなどのエーテル系、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化アルキル系、トルエン、キシレンなどの芳香族系およびそれらの混合系などをあげることができる。また、記録層を設ける基板の材質にはなんら制限されることなくこの分野で知られたもの例えば各種プラスチック、ガラス、セラミックス、金属などを用いることができる。

#### (効果)

本発明の光記録媒体によれば、記録後の読み出し回数の向上すなわち再生光に対する劣化防止、光に対する保存性改良および製造工程の簡略化ならび低コスト化が達成できる。

#### (実施例)

以下に実施例をあげて本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### 実施例1

スレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルアミン系、アズレン系あるいは金属および金属化合物例えばIn, Sn, Te, Bi, As, Se, Ag, TeO<sub>2</sub>, SnO, Cuなどと混合分散してもよく積層してもよい。さらに必要に応じて他の第3成分例えばバインダー、安定剤、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、分散剤などを含有させてもよい。

本発明における記録層に含まれるポリメチン系色剤と上記一般式(1)の金属錯体との重量比はポリメチン系色剤に対する金属錯体が10~40%であることが望ましい。

記録層の膜厚は100Å~10μm好ましくは200Å~2μmである。そして膜形成方法としては溶液塗布法、たとえば浸漬コーティング、スプレーコーティング、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ローラーコーティング、カーテンコーティングなどあるいは他の方法として蒸着、CVD、スパッター法などを用いることもできる。なお、塗布に用いる溶媒とし

前記化合物例(A)のシアニン色剤(日本感光色剤製NK-2421)の0.7%メタノール/2,2'-ジクロロエタン(8/2vol)溶液を調製しこれに重量比15%で前記化合物例8の(1,2-ジチオフェノレート)-(1,2-パラフルオルベンゼン1,2-エチレンチオレート)ニッケルのテトラ-n-ブチルアンモニウム塩を溶解させた。この溶液をガラス基板上に塗布し乾燥させて厚さ600Åの記録層を形成し記録媒体を作製した。

この記録媒体に500ワットのタングステンランプを用いて54000ルクスの光を照射した後色剤の吸収ピーク減少速度を測定した。この結果を、同じ色剤を使用するがそれぞれ(Ⅰ)ニッケル錯体無添加のものおよび(Ⅱ)ビス-(1,2,4)-トリクロル-5,6-ジチオフェノレートニッケル(Ⅱ)テトラ-n-ブチルアンモニウムを添加したものと比較すると、減少速度は相対値で(Ⅰ)に対して0.17でありそして(Ⅱ)に対しては0.71であった。さらに、同じ記録媒体について再生光に対する安定性を確認したところ、上記(Ⅰ)の

ものより8.7倍以上および上記(Ⅱ)のものより1.4倍以上改善された。

実施例 2

金属錯体として前記アニオン成分の例26の(4-*t*-ブチル-1,2-ジチオフェノレート)-(1,2-パラクロルベンゼン-1,2エチレンチオレート)ニッケルのテトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いた以外には実施例1と同様にして記録媒体を製作し測定を行ったところ、吸収ピークの減少速度は相対値で上記(Ⅰ)に対して0.13であり(Ⅱ)に対しては0.56であった。再生光に対する安定性も(Ⅰ)に対して1.4倍、(Ⅱ)のものより1.8倍以上改善された。

特 許 出 願 人 株式会社 リコー

代理人 弁理士 佐 田 守 雄 外1名

